

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100815 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 67/60**,
69/54, 213/06, 67/08

37, 67117 Limburgerhof (DE). **SCHRÖDER, Jürgen**;
Niedererdstrasse 20, 67071 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05821

(74) **Anwalt: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056
Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Mai 2002 (28.05.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: CN, JP, US.

(25) **Einreichungssprache**: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) **Veröffentlichungssprache**: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität**:
101 27 941.8 8. Juni 2001 (08.06.2001) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) **Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) **Erfinder: NESTLER, Gerhard**; Richtergasse 1/9,
A-1070 Wien (AT). **RAUH, Ulrich**; Albert-Einstein-Allee

(54) **Title: METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID ESTERS**

(54) **Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON (METH)ACRYLSÄUREESTERN**

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing higher-molecular (meth)acrylic acid esters IV by the transesterification of a lower-molecular (meth)acrylic acid ester I with a higher-molecular alcohol R²OH in the presence of a stabiliser or stabiliser mixture and a catalyst or catalyst mixture. According to the invention, the released lower-molecular alkanol R¹OH is separated and at least part is used in the production of the lower-molecular (meth)acrylic acid ester I.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern IV durch Umesterung eines niederen (meth)acrylsäureesters I mit einem höheren Alkohol R²OH in Gegenwart eines Stabilisators oder Stabilisatorgemisches und eines Katalysators oder Katalysatorgemischs wobei man das freigesetzte niedere Alkanol R¹OH abtrennt und zumindest teilweise der Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters I zuführt.

WO 02/100815 A1

Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Umesterung eines niederen (Meth)acrylsäureesters mit einem höheren Alkanol und Rückführung des dabei freigesetzten niederen Alkohols in den Herstellungsprozeß des niederen (Meth)acrylsäureesters.

(Meth)acrylsäureester sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, die z. B. als Lacke, Dispersionen oder Klebstoffe Anwendung finden.

Der Begriff (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylsäureester steht in dieser Anmeldung für Methacrylsäure und Acrylsäure bzw. Methacrylsäureester und Acrylsäureester.

In Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 1994, Seiten 301 - 302, wird eine Herstellung niederer Acrylester durch Veresterung beschrieben, in der Acrylsäure, Alkanol und Katalysator, wie z.B. Schwefelsäure, mit Rückführströmen in einem Reaktor mit angeschlossener Destillationskolonne, in der der Zielester, überschüssiges Alkanol und das bei der Reaktion gebildete Wasser über Kopf abgetrennt werden, umgesetzt werden. Die Phasen im Destillat werden getrennt und ein Teil der organischen Phase als Rücklauf auf die Destillationskolonne gegeben, der größte Teil wird jedoch in einen Wasserturm geführt, in dem Alkanol und Acrylsäure durch Waschen entfernt werden. Diesem Waschprozeß kann gegebenenfalls Base zugesetzt werden, um Spuren von Acrylsäure zu entfernen. Der wasserhaltige Ester wird dann destillativ von Wasser befreit und in einer weiteren Destillationskolonne reindestilliert und wiederum im Destillat die Phasen separiert. Die zurückbleibenden Hochsieder werden in einen Strippapparat geleitet, Wertprodukte abgetrennt und rückgeführt.

Die in dem Prozeß anfallenden wäßrigen Phasen aus dem Destillat der Wasserabtrennung, dem Raffinat der Waschung und der wäßrigen Phase des Destillats der auf dem Reaktor angeschlossenen Destillationskolonne werden vereinigt und in einem Alkoholstripper das darin enthaltene Alkanol und Acrylat abgetrennt und in den Reaktor rückgeführt.

Weiterhin werden Hochsieder aus dem Veresterungsreaktor entnommen, in einem Strippapparat Wertprodukte abdestilliert und in den Veresterungsreaktor rückgeführt.

- 5 Im Fall der Veresterung mit Butanol wird das Alkanol mit einer weiteren Azeotropkolonne als Butanol-Butylacrylat-Azeotrop entfernt und in den Reaktor rückgeführt.

- In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999
10 Electronic Release, Kapitel: Acrylic Acid and Derivatives - Esterification, ist ein Verfahren zur Herstellung höherer Alkylacrylate beschrieben, das in Gegenwart eines organischen Solvens als Schlepptomittel und Schwefelsäure als Katalysator ausgeführt wird. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird über eine
15 Azeotropdestillation entfernt.

- Das dem Reaktor entnommene Reaktionsgemisch wird mit Alkali neutralisiert und in eine wäßrige und eine organische Phase getrennt. Die organische Phase wird in zwei Destillationskolonnen
20 vom verwendeten organischen Solvens sowie vom Alkanol befreit und der so entstandene Rohester anschließend reindestilliert.

- Die im Prozeß anfallenden wäßrigen Phasen werden vereinigt und darin enthaltenes organisches Material abgetrennt und in die Re-
25 aktion rückgeführt.

Aus diesen beiden Prozessen ist erkennbar, daß (Meth)acrylsäure von dem korrespondierenden Ester durch eine basische Behandlung abtrennbar ist.

- 30 In der DE-C2 232 33 28 wird ein Verfahren zur extraktiven Abtrennung der nicht-umgesetzten Acrylsäure aus den Veresterungsabläugen, die bei der Veresterung von Acrylsäure mit Alkanolen, wie n-Butanol, Isobutanol und 2-Ethylhexanol, anfallen, durch Extraktion mit einem Alkanol-Alkylacrylat-Gemisch be-
35 schrieben.

- Die wäßrigen Lösungen, die der Extraktion zugeführt werden, sollen die Acrylsäure in freier Form enthalten, d.h. alkalische oder
40 neutrale Ablaugen werden zweckmäßigerweise vor der Extraktion z.B. mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, so daß die gesamte Acrylsäure in Freiheit gesetzt wird.

- Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens kann die Menge an
45 Butanol-Butylacrylat-Gemisch zu wäßriger Acrylsäure-Lösung in weiten Bereichen variiert werden. Butanol-Butylacrylat-Gemische

der genannten Art extrahieren Acrylsäure weit wirkungsvoller, als es Butylacrylat und Butanol für sich tun.

Zusammengefaßt ist die Veresterung von (Meth)acrylsäure mit einem 5 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkanol zumeist sauer katalysiert, als Katalysatoren dienen beispielsweise saure oder stark saure Ionenaustauscher, Schwefelsäure oder Sulfonsäuren, wie z.B. para-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure 10 oder Dodecylbenzolsulfonsäure. Als Katalysator können dabei bis zu 20 Gew% eingesetzt werden, siehe z.B. DE-A 195 10 891.

Die dabei eingesetzte (Meth)acrylsäure kann beispielsweise zuvor aufgereinigt werden, es kann sich aber auch um eine rohe 15 (Meth)acrylsäure handeln, wie es z.B. in der DE-A 198 51 983 beschrieben ist. Als Reaktor kann eine Kaskade sinnvoll sein, siehe z.B. DE-A 195 36 178.

Das bei der Reaktion entstehende Reaktionswasser wird im allgemeinen destillativ abgetrennt, gegebenenfalls unter Zusatz eines 20 ein Azeotrop mit Wasser bildenden Schleppmittels, wie z.B. Benzol, Toluol oder Cyclohexan, gegebenenfalls in einem Azeotrop mit dem eingesetzten Alkanol. Häufig wird der Zielester jedoch zusammen mit dem bei der Reaktion entstehenden Reaktionswasser 25 und dem Alkanol abdestilliert, siehe z.B. WO 99/23060 oder US 4 280 010.

Wie oben beschrieben, wird das häufig (Meth)acrylsäure enthaltende Destillat zumeist in eine organische und eine wäßrige Phase 30 getrennt.

Die organische Phase kann teilweise, aber auch im wesentlichen vollständig als Rücklauf in die Destillationskolonne rückgeführt werden, zumeist wird sie jedoch zumindest teilweise einer Trenno- 35 peration unterworfen, in der das Ausgangsalkanol vom Zielester abgetrennt wird, wobei der Zielester gegebenenfalls weiter aufgereinigt und das Alkanol in die Reaktion rückgeführt werden kann.

Die wäßrige Phase kann zumindest teilweise als Rücklauf in die 40 Kolonne rückgeführt werden, sie kann aber auch direkt ausgeschleust oder einer weiteren Aufarbeitung, in der enthaltene Wertprodukte abgetrennt werden, unterworfen werden.

Das der Reaktionszone entnommene Reaktionsgemisch wird zumeist in 45 eine Trennzone geführt, die meist mindestens eine Rektifikationseinheit aufweist. Gegebenenfalls wird zuvor mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, extrahiert, um (Meth)acrylsäure

und/oder Katalysator abzutrennen. In der Trennzone können auch weitere Phasentrennungen zwischen einer organischen und einer wäßrigen Phase vorgenommen werden, wie es z.B. in der DE-A 196 04 252 und der DE-A 196 04 253 beschrieben ist.

5

Im Verlauf des Herstellungs- und/oder Aufarbeitungsprozesses als Hochsieder angefallene Oligomere (Oxiester) können rückgespalten werden, z.B. thermisch und in Gegenwart von Stabilisatoren, wie in der US 3 868 410 beschrieben; oder in Gegenwart von Säure, wie
10 z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, siehe z.B. WO 00/27789, in Gegenwart von (Meth)acrylsäure oder oligomerer (Meth)acrylsäure, siehe z.B. DE-A 195 47 485 und DE-A 195 47 459, und gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Wasser, siehe z.B. DE-A 197 01 737. Diese Rückspaltung kann z.B. in einer Reaktionskaskade durchge-
15 führt werden, siehe z.B. CN 1 058 390 und CN 1 063 678.

Die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Umesterung in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren ist allgemein bekannt.

20

Als Katalysatoren werden vor allem Titanalkoholate vorgeschlagen, deren Alkylgruppen C₁-C₄-Alkylreste darstellen, z.B. Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetraisopropyl-, Tetra-n-Propyl, Tetraisobutyl- und Tetra-n-Butyltitanat (siehe z.B. EP-B1 298 867, EP-A2 960 877).
25 Weiterhin werden als Katalysatoren u.a. Titanphenolate (DE-OS 20 08 618), Metallchelatverbindungen von z. B. Hafnium, Titan, Zirkon oder Calcium, Alkali- und Magnesiumalkoholate, organische Zinnverbindungen oder Calcium- und Lithiumverbindungen, beispielsweise Oxide, Hydroxyde, Carbonate oder Halogenide, vor-
30 geschlagen.

Da es sich bei der Umesterung bekanntlich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muß einer der Ausgangsstoffe im großen Überschuß eingesetzt werden und/oder eines der Reaktionsprodukte aus
35 dem Gleichgewicht entfernt werden, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen. In der Regel wird daher das bei der Umesterung freigesetzte niedere Alkanol R¹OH (siehe Gleichung 1) als die Alkoholkomponente mit dem niedrigsten Siedepunkt destillativ aus dem Gleichgewicht entfernt. Nachteilig ist dabei, daß die frei-
40 gesetzten Alkanole, üblicherweise Methanol bzw. Ethanol, mit den entsprechenden (Meth)acrylsäureestern (Methyl- bzw. Ethyl(meth)acrylat) ein Azeotrop bilden und somit nicht direkt destillativ trennbar sind.

45

Zudem enthält das Destillat zumindest Spuren des höheren Alkohols R^2OH und ist infolgedessen auch nicht direkt in den Herstellungsprozeß des niederen (Meth)acrylsäureesters I des niederen Alkanols R^1OH rückführbar.

5

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist die Wiederverwendung des abdestillierten Gemischs oder Azeotrops bzw. seiner einzelnen Komponenten (Alkanol und/oder (Meth)acrylsäureester) jedoch vorteilhaft.

10

Aufgrund der Lage der Siedepunkte und/oder der Ausbildung von Azeotropen besteht dieses Destillat, wie oben erwähnt, in der Regel nicht aus dem reinen niederen Alkanol, sondern ist mit dem niederen (Meth)acrylsäureester sowie gegebenenfalls dem höheren

15 Alkohol verunreinigt.

Im Falle der Herstellung von Dimethylaminoethylacrylat aus n-Butylacrylat und Dimethylaminoethanol fällt beispielsweise ein Destillat an, das vorwiegend aus 5 - 15 Gew% n-Butylacrylat, 85 -
20 95 Gew% n-Butanol und 0,01 - 0,5 Gew% Dimethylaminoethanol besteht.

Die Einzelkomponenten haben folgende Siedepunkte (Kp.):

25	n-Butylacrylat	Kp. 146,7 °C
	n-Butanol	Kp. 117,5 °C
	Azeotrop n-Butanol/ n-Butylacrylat	Kp. 117 °C
	Dimethylaminoethanol	Kp. 133,9 °C

30

Da aus obigen Gründen eine Verwertung des Destillats erwünscht ist, wirkt sich eine Verunreinigung negativ aus, insbesondere wenn der höhere Alkohol wie hier eine basische Verbindung darstellt, d.h. in diesem Fall eine Aminogruppe enthält. Vor allem
35 die als besonders wirtschaftlich anzustrebende direkte Rückführung in die Synthese des niederen Esters wird dadurch beeinträchtigt (EP-A 906 902, Seite 3, Zeilen 4 bis 16).

Die Verunreinigungen sind wegen des geringen Siedepunktsunterschiedes oder Azeotropbildung z.T. schwer zu entfernen und können
40 zur Bildung von weiteren Nebenprodukten, z.B. durch Umesterungsreaktionen oder Addition an die Doppelbindung der Ester, führen.

EP-A 906 902 versucht das durch die basischen Verunreinigungen
45 bedingte Problem dadurch zu lösen, daß das alkoholhaltige Destillat entweder direkt oder nach einer zusätzlichen Destillation über ein saures Ionenaustauscherharz geleitet wird. Die basi-

schen, stickstoffhaltigen Verunreinigungen werden durch die sauren Gruppen gebunden und dadurch aus dem Alkanol/Acrylester-Gemisch abgetrennt.

5 Das in der EP-A2 906 902 beschriebene Verfahren zur Herstellung und Isolierung von Alkylaminoalkyl(meth)acrylaten, besteht im wesentlichen aus folgenden Stufen:

- 10 1. Diskontinuierliche Umesterung in Gegenwart des Katalysators Dibutylzinnoxid und des Stabilisators Phenothiazin, wobei die Hauptmenge des Alkylaminoalkanol nach dem Start der Reaktion in der Weise zugegeben wird, daß seine Konzentration im Reaktionsgemisch 25 Mol-% nicht überschreitet.
- 15 2. Destillative Abtrennung des bei der Umesterung gebildeten niederen Alkanols als Azeotrop mit dem niederen (Meth)acrylester über eine Kolonne, wobei das Destillat gegebenenfalls einer weiteren Destillation unterworfen werden kann.
- 20 3. Behandlung des Destillats, das hauptsächlich aus niederem Alkanol und niederem (Meth)acrylat besteht, mit einem sauren Kationenaustauscher. Die basischen Verunreinigungen (Amine), die die Verwendung des Destillats bei der Herstellung des niederen Esters durch Desaktivierung des dabei verwendeten
25 Katalysators verhindern, werden dabei abgetrennt.
4. Destillative Auftrennung des Reaktionsgemisches in der Umesterung in ein Kopfprodukt, hauptsächlich aus Zielester, niederem Alkanol und Ausgangsprodukten bestehend, und ein
30 Sumpfprodukt, das im wesentlichen Katalysator, Stabilisator, Michael-Additionsprodukte und Polymere enthält, und unter Umständen bei der Umesterung erneut eingesetzt werden kann. Verliert der Katalysator seine Aktivität, so wird er entsorgt.
- 35 Alternativ kann die Katalysatorabtrennung zweistufig erfolgen, wobei zuerst der niedere (Meth)acrylester über den Kopf einer Kolonne abgetrennt und wieder der Umesterung zugeführt wird. In einer zweiten Destillationskolonne wird der Ziel-
40 ester und verbliebene Leichtsieder als Kopfprodukt abgetrennt und der katalysatorhaltige Sumpf gegebenenfalls wieder bei einer Umesterung eingesetzt.
5. Das den Zielester enthaltende Destillat wird in einer weiteren Destillationsstufe in ein Kopfprodukt, enthaltend Aminoalkanol und niederen Ester, das wieder bei der Umesterung
45

eingesetzt werden kann, und ein Sumpfprodukt, das den Zielester enthält, aufgetrennt.

- 5 6. Aus dem zielesterhaltigen Sumpf wird schließlich in einem weiteren Destillationsschritt (Reindestillation) der Zielester in einer Reinheit von 99,8 % isoliert.
- 10 7. Aus dem Sumpfprodukt der Reindestillation, das noch Zielester enthält, wird in einer Destillation, vorzugsweise einer Dünnschichtdestillation, ein Teil des Zielesters gewonnen und der Leichtsiederdestillation zugeführt. Das Sumpfprodukt wird entsorgt.

Der Nachteil des Verfahrens besteht u. a. darin,

- 15 - daß die Umesterung diskontinuierlich erfolgt,
- daß das Dialkylaminoalkanol über einen langen Zeitraum (4 Stunden) verteilt dem Reaktor zugegeben werden muß,
- daß lange Reaktionszeiten (7 - 8 Stunden) benötigt werden, was die Bildung von Nebenprodukten und von Polymerisat begünstigt,
20 - daß das Azeotrop technisch aufwendig über ein Ionenaustauscherbett gereinigt werden muß, was durch Erfordernis von Spülungen umweltbelastend ist,
- daß die Ausbeute gering ist (ca. 33 % bezüglich eingesetztem Dimethylaminoethanol, s. Bsp. III-1 in EP-A2 906 902) und
25 - daß die Rückstände nicht aufgearbeitet werden, um Wertprodukte wiederzugewinnen.

EP-A2 960 877 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten durch Umesterung
30 von Methyl- oder Ethyl(meth)acrylat mit Dialkylaminoalkanolen in Gegenwart von Tetraethyl-, Tetrabutyl- oder Tetra-(2-ethylhexyl)-titanat. Die Umesterung erfolgt dabei in einem Rührreaktor und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisch in folgenden Schritten:

- 35 1. Das Reaktionsgemisch wird in einer Destillationseinheit in ein Kopfprodukt, das im wesentlichen den Zielester und die Leichtsieder enthält, und ein Sumpfprodukt, das hauptsächlich aus Schwersiedern, Katalysator und etwas Zielester besteht.
- 40 2. Das Sumpfprodukt kann gegebenenfalls in einem Dünnschichtverdampfer gereinigt werden, wobei das Destillat wieder der Umesterung zugeführt wird. Der katalysatorhaltige Sumpfablauf wird ausgeschleust.

3. Das den Zielester enthaltende Kopfprodukt wird in einem weiteren Destillationsschritt in eine Leichtsiederfraktion, die in den Reaktor zurückgeführt wird, und ein Sumpfprodukt, vorwiegend Zielester, aufgetrennt

5

4. In einem weiteren destillativen Reinigungsschritt wird aus dem Sumpfprodukt der Zielester als Kopfprodukt isoliert (Reinheit 99,8 %). Der anfallende Rückstand wird in die Leichtsiederabtrennung zurückgeführt.

10

Dieses Verfahren hat u. a. folgende Nachteile:

- Die Umesterung erfolgt in einem aufgrund seiner bewegten Teile reparaturanfälligen Rührreaktor
- 15 - Die Alkanolkomponente des Katalysator führt zu Verunreinigungen (s. EP-A2 960 877, Seite 2, Zeilen 49 bis 50)
- Keine Verwertung des am Reaktor abgetrennten Destillats, somit Verlust von Wertprodukten
- Keine Verwertung der anfallenden Hochsieder (z.B. Michael-Ad-
- 20 dukte)

- Um allgemein die Bildung eines Destillats bzw. Azeotrops, das aus dem niederen Alkanol und dem entsprechenden (Meth)acrylsäureester besteht, bei der Umesterung zu vermeiden, wird in verschiedenen
- 25 Patentschriften (z.B. US 2 406 561, DE-OS 2 145 283, EP-B1 210907) die Verwendung von Hilfsstoffen, die mit den freiwerdenden niederen Alkanolen Heteroazeotrope bilden, wie z.B. Hexan, Cyclohexan, Benzol, vorgeschlagen.

- 30 Das bei der Umesterung freigesetzte niedere Alkanol wird dabei mit dem Hilfsstoff als Azeotrop destillativ abgetrennt, wobei sich das Kondensat in zwei Phasen auftrennt. Die Phase, die den Hilfsstoff enthält, wird in die Umesterung zurückgeführt und die mit Hilfsstoff gesättigte Alkanolphase ausgeschleust. Diese Alka-
- 35 nolphase muß jedoch vor einer weiteren Verwertung vom restlichen Hilfsstoff getrennt werden. DE-OS 2 145 283 schlägt z. B. die Trennung des Benzol-Alkanol-Azeotrops durch Molekularsiebe vor. Ein solches Verfahren ist aufwendig und im technischen Maßstab nicht wirtschaftlich.

40

- DE-A 23 17 226 schlägt vor, das aus Alkanol und dem entsprechenden (Meth)acrylsäureester gebildete Azeotrop durch Behandlung mit Wasser über Auswaschen des Alkanols zu trennen. Das Verfahren ist nicht wirtschaftlich, da eine wäßrige Alkanollösung anfällt, die
- 45 entsorgt bzw. aufgearbeitet werden muß, und die Esterphase vor der Rückführung in die Umesterung getrocknet werden muß.

EP-A2 143 639 empfiehlt die Trennung dieser Azeotrope mit komplexbildenden Salzen, z. B. LiCl, und einem Extraktionsmittel. Das Verfahren ist unwirtschaftlich, da es Abwässer produziert und mehrere Destillationsschritte benötigt.

5

EP-A1 736 510 schlägt vor, die Trennung des Azeotrops aus (Meth)acrylsäuremethylester und Methanol, sowie gegebenenfalls Wasser, destillativ in Gegenwart eines Lösungsmittels, das ein Azeotrop mit Methanol bildet, z.B. Pentan, Hexan, Heptan oder

10 2,3-Dimethylbutan, durchzuführen.

Der Einsatz eines zusätzlichen Hilfsstoffes macht jedoch auch dieses Verfahren unwirtschaftlich.

15 Weiterhin wurden Umesterungsverfahren vorgeschlagen, bei denen keine Azeotrope anfallen.

EP-A2 160 427 schlägt beispielsweise eine Umesterung in Abwesenheit von freiem höherem Alkohol vor. Es wird dabei der niedere

20 (Meth)acrylsäureester mit dem Titanalkoholat des höheren Alkohols umgesetzt, wobei neben dem Zielester das Titanat des niederen Alkanols gebildet wird, welches in einem getrennten Reaktionsschritt mit dem höheren Alkohol wieder zu dem entsprechenden Titanat umgesetzt wird. Aufgrund der benötigten hohen Titanatmengen

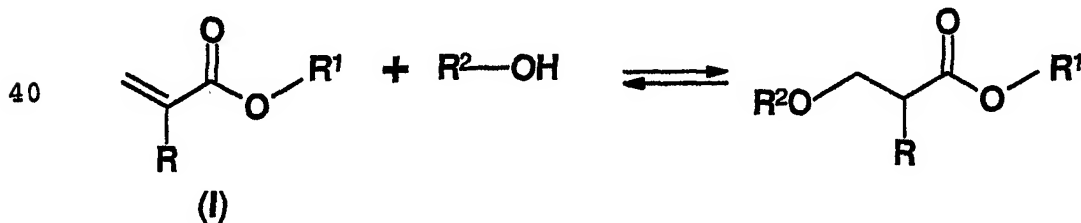
25 hat dieses Verfahren keine wirtschaftliche Bedeutung.

Ein weiteres Problem bei der Umesterung stellt die Bildung von Michael-Additionsprodukten dar. Unter Michael-Additionsprodukten werden dabei hier die durch Addition der Alkohole an die Doppel-

30 bindung der (Meth)acrylsäureester entstandenen Verbindungen verstanden (EP-A2 906 902, Seiten 8 bis 9).

Es ist allgemein bekannt, daß diese Addition (siehe Gleichung 2) besonders in Anwesenheit von alkalischen Katalysatoren erfolgt

35 (Organikum, 17. Auflage, Seite 506, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988).



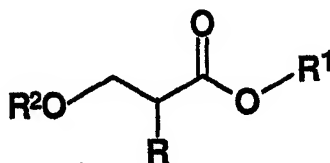
45 (Gleichung 2)

10

Bei der Umesterung entsprechend Gleichung 1 spielen im wesentlichen die Addukte (II) und (III) eine Rolle

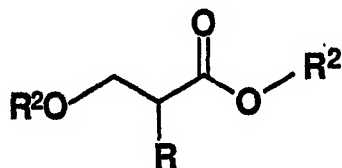
5

(II)



10

(III)



15 Die Folgen dieser Adduktbildung sind eine verminderte Ausbeute und ein erhöhter Destillationsaufwand um den Zielester in hoher Reinheit zu erlangen.

Die Bildung der Additionsprodukte entsprechend der allgemeinen Gleichung 2 kann, wie allgemein bekannt ist, dadurch verringert werden, daß die Konzentration an freiem Alkanol möglichst niedrig gehalten wird. EP-A2 906 902 schlägt daher vor, die Hauptmenge des Alkanols während der Umesterung kontinuierlich zuzugeben und die Konzentration des freien Alkanols dabei nicht über 25 Mol% ansteigen zu lassen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Umesterung von niederen (Meth)acrylsäureestern zu entwickeln, in dem der freigesetzte niedere Alkohol ohne zusätzliche verfahrenstechnische Schritte in der Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters wiederverwendet werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß man höhere (Meth)acrylsäureester IV durch Umesterung eines niederen (Meth)acrylsäureesters I mit einem höheren Alkohol R^2OH in Gegenwart eines Stabilisators oder Stabilisatorgemisches und eines Katalysators oder Katalysatorgemischs herstellen kann, wenn man das freigesetzte niedere Alkanol R^1OH abtrennt und zumindest teilweise der Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters I zuführt.

Das bei der Umesterung freigesetzte niedere Alkanol R^1OH kann der Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters I ohne weitere Reinigung zugeführt werden.

45

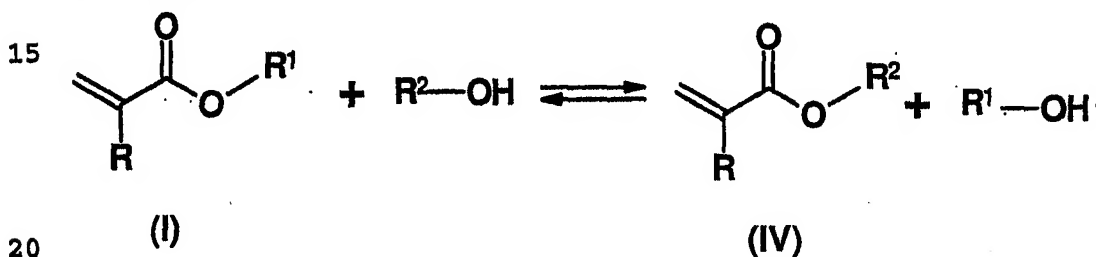
11

Vorzugsweise wird es dabei zur Rückextraktion von (Meth)acrylsäure aus in dem Aufarbeitungsprozeß anfallenden wäßrigen Phasen eingesetzt, besonders bevorzugt bei der wäßrigen Phase, die bei der Abtrennung der überschüssigen (Meth)acrylsäure aus dem Ver-
 5 esterungsgemisch anfällt.

Die Abtrennung des bei der Umesterung freigesetzten niederen Alkanols R^1OH erfolgt dabei bevorzugt destillativ.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

Gleichung 1



R^1 , R^2 und R^3 können jeweils aromatisch, aliphatisch oder cyclo-
 aliphatisch, geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesät-
 25 tigt sein und Heteroatome oder aromatische Substituenten enthal-
 ten.

Bevorzugt umfassen die Reste

R^1 = C_1 - C_4 - Alkyl

R = H, CH_3

30 R^2 = C_2 - C_{12} - Alkyl, substituiert mit mindestens einer NR^3_2 -
 Gruppe, wobei R^3 gleich oder verschieden sein kann.

R^3 = C_1 - C_6 - Alkyl, wobei N auch Glied eines fünf- bis sieben-
 gliedrigen Ringes sein kann.

35

R^1 soll dabei mindestens ein Kohlenstoffatom weniger enthalten
 als R^2 .

Bei R^1 handelt es sich beispielsweise um Methyl-, Ethyl-, n-Pro-
 40 pyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, 2-Butyl-, oder tert.-Bu-
 tyl-, bevorzugt um n-Butyl- oder iso-Butyl-.

Bei R^2 handelt es sich beispielsweise um

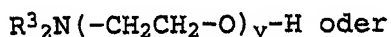
2-(Dimethylamino)-ethyl-, 3-(Dimethylamino)-propyl-,

45 4-(Dimethylamino)-butyl-, 5-(Dimethylamino)-pentyl-, 6-(Dimethyl-
 amino)-hexyl-, 8-(Dimethylamino)-octyl-, 10-(Dimethyl-
 amino)-decyl-, 12-(Dimethylamino)-dodecyl-, 2-(Diethyl-

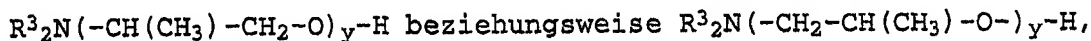
- amino)-ethyl-, 3-(Diethylamino)-propyl-, 4-(Diethyl-
 amino)-butyl-, 5-(Diethylamino)-pentyl-, 6-(Diethylamino)-hexyl-,
 8-(Diethylamino)-octyl-, 10-(Diethylamino)-decyl-, 12-(Diethyl-
 amino)-dodecyl-, 2-(Di-(*iso*-propyl)-amino)-ethyl-, 3-(Di-(*iso*-
 5 propyl)-amino)-propyl-, 4-(Di-(*iso*-propyl)-amino)-butyl-,
 5-(Di-(*iso*-propyl)-amino)-pentyl-, 6-(Di-(*iso*-pro-
 pyl)-amino)-hexyl-, 8-(Di-(*iso*-propyl)-amino)-octyl-,
 10-(Di-(*iso*-propyl)-amino)-decyl-, 12-(Di-(*iso*-pro-
 pyl)-amino)-dodecyl-, 2-(Dibutylamino)-ethyl-, 3-(Dibutyl-
 10 amino)-propyl-, 4-(Dibutylamino)-butyl-, 5-(Dibutyl-
 amino)-pentyl-, 6-(Dibutylamino)-hexyl-, 8-(Dibutylamino)-octyl-,
 10-(Dibutylamino)-decyl-, 12-(Dibutylamino)-dodecyl-, 2-(Dihexyl-
 amino)-ethyl-, 3-(Dihexylamino)-propyl-, 4-(Dihexyl-
 amino)-butyl-, 5-(Dihexylamino)-pentyl-, 6-(Dihexylamino)-hexyl-,
 15 8-(Dihexylamino)-octyl-, 10-(Dihexylamino)-decyl-, 12-(Dihexyl-
 amino)-dodecyl-, 2-(Methyl-ethyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-propyl-
 amino)-ethyl-, 2-(Methyl-*iso*-propyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-bu-
 tyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-hexyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-oc-
 tyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-propyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-*iso*-
 20 propyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-butyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-he-
 xyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-octyl-amino)-ethyl-, 3-(Methyl-ethyl-
 amino)-propyl-, 3-(Methyl-propyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-*iso*-
 propyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-butyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-
 hexyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-octyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-
 25 propyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-*iso*-propyl-amino)-propyl-,
 3-(Ethyl-butyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-hexyl-amino)-propyl-,
 3-(Ethyl-octyl-amino)-propyl-, 4-(Methyl-ethyl-amino)-butyl-,
 4-(Methyl-propyl-amino)-butyl-, 4-(Methyl-*iso*-propyl-
 amino)-butyl-, 4-(Methyl-butyl-amino)-butyl-, 4-(Methyl-hexyl-
 30 amino)-butyl-, 4-(Methyl-octyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-propyl-
 amino)-butyl-, 4-(Ethyl-*iso*-propyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-butyl-
 amino)-butyl-, 4-(Ethyl-hexyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-octyl-
 amino)-butyl-, 2-(N-Piperidinyl)-ethyl-, 3-(N-Piperidi-
 nyl)-propyl-, 4-(N-Piperidinyl)-butyl-, 5-(N-Piperidi-
 35 nyl)-pentyl-, 6-(N-Piperidinyl)-hexyl-, 8-(N-Piperidinyl)-octyl-,
 10-(N-Piperidinyl)-decyl-, 12-(N-Piperidinyl)-dodecyl-, 2-(N-Pyr-
 rolidinyl)-ethyl-, 3-(N-Pyrrolidinyl)-propyl-, 4-(N-Pyrrolidi-
 nyl)-butyl-, 5-(N-Pyrrolidinyl)-pentyl-, 6-(N-Pyrrolidi-
 nyl)-hexyl-, 8-(N-Pyrrolidinyl)-octyl-, 10-(N-Pyrrolidi-
 40 nyl)-decyl-, 12-(N-Pyrrolidinyl)-dodecyl-, 2-(N-Morpho-
 lino)-ethyl-, 3-(N-Morpholino)-propyl-, 4-(N-Morpholino)-butyl-,
 5-(N-Morpholino)-pentyl-, 6-(N-Morpholino)-hexyl-, 8-(N-Morpho-
 lino)-octyl-, 10-(N-Morpholino)-decyl-, 12-(N-Morpho-
 lino)-dodecyl-, 2-(N'-Methyl-N-Piperazinyl)-ethyl-, 3-(N'-
 45 Methyl-N-Piperazinyl)-propyl-, 4-(N'-Methyl-
 N-Piperazinyl)-butyl-, 5-(N'-Methyl-N-Piperazinyl)-pentyl-,
 6-(N'-Methyl-N-Piperazinyl)-hexyl-, 8-(N'-Methyl-

- N-Piperazinyll-octyl-, 10-(N'-Methyl-N-Piperazinyll)-decyl-,
 12-(N'-Methyl-N-Piperazinyll)-dodecyl-, 2-(N'-Ethyl-
 N-Piperazinyll)-ethyl-, 3-(N'-Ethyl-N-Piperazinyll)-propyl-,
 4-(N'-Ethyl-N-Piperazinyll)-butyl-, 5-(N'-Ethyl-
 5 N-Piperazinyll)-pentyl-, 6-(N'-Ethyl-N-Piperazinyll)-hexyl-, 8-(N'-
 Ethyl-N-Piperazinyll)-octyl-, 10-(N'-Ethyl-N-Piperazinyll)-decyl-,
 12-(N'-Ethyl-N-Piperazinyll)-dodecyl-, 2-(N'-iso-Propyl-
 N-Piperazinyll)-ethyl-, 3-(N'-iso-Propyl-N-Piperazinyll)-propyl-,
 4-(N'-iso-Propyl-N-Piperazinyll)-butyl-, 5-(N'-iso-Propyl-
 10 N-Piperazinyll)-pentyl-, 6-(N'-iso-Propyl-N-Piperazinyll)-hexyl-,
 8-(N'-iso-Propyl-N-Piperazinyll)-octyl-, 10-(N'-iso-Propyl-
 N-Piperazinyll)-decyl- oder 12-(N'-iso-Propyl-
 N-Piperazinyll)-dodecyl-.

- 15 Weiterhin kann es sich bei R^2OH um ethoxylierte und/oder propoxy-
 lierte Alkohole sowie gemischt-ethoxylierte/propoxylierte Amino-
 alkohole



20



worin y für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 steht,

- 25 handeln.

Vorzugsweise werden Dialkylaminoethanole eingesetzt, besonders
 bevorzugt sind Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol und Di-
 n-butylaminoethanol.

30

Die Umesterung des niederen (Meth)acrylats (I) mit dem höheren
 Alkanol R^2OH erfolgt in Gegenwart eines Katalysators oder Kataly-
 satorgemisches auf an sich bekannte Weise, z.B. nach einem der
 eingangs erwähnten Verfahren.

35

Typische Bedingungen, unter denen die Umesterung stattfinden
 kann, sind beispielsweise:

- | | |
|--|-------------------|
| niederes (Meth)acrylat : höherer Alkohol R^2OH = | 1 - 4 : 1 (molar) |
| 40 Katalysatormenge im Reaktionsgemisch = | 0,5 - 5 Gew. % |
| Stabilisatormenge im Reaktionsgemisch = | 0,05 - 0,5 Gew. % |
| Reaktionstemperatur = | 60 - 160 °C |
| Reaktionsdauer = | 1 - 10 Stdn. |

45

Die Reaktion kann bei normalem Druck, unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise bei Atmosphärendruck oder unter leicht vermindertem Druck (300 - 800 mbar absolut).

5

Die Umesterung kann beispielsweise kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, bevorzugt kontinuierlich.

- 10 Als Stabilisatoren werden beispielsweise N-Oxyle, wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxyl oder 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxyl, Phenole und Naphthole, wie z.B. p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-Methyl-2,6-tert.-Butylphenol (2,6-tert.-Butyl-p-Kresol) oder 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z.B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, aromatische Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder
- 20 verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, z.B. N,N'-Dimethyl-para-phenylendiamin oder N,N'-Diethyl-para-phenylendiamin, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triphenyl-
- 25 phosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit oder schwefelhaltige Verbindungen, wie z.B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin, oder Gemische davon eingesetzt.

- Weiterhin können dies auch Abbauprodukte oder Derivate von Stabilisatoren sein, beispielsweise das Michael-Addukt von (Meth)-acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylsäureester und Hydrochinon.
- 30

Die Stabilisierung kann in An- oder Abwesenheit von molekularem Sauerstoff erfolgen.

35

- Bevorzugt erfolgt die Stabilisierung mit Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxyl, 2,6-tert.-Butyl-p-Kresol oder Gemischen davon in Mengen von jeweils zwischen 10 und 5000 ppm.
- 40

Die Zugabe kann jeweils über die Ausgangsstoffe oder über die Rückführ- oder Rücklaufströme erfolgen.

- 45 In besonders bevorzugt Weise wird das gelöste Stabilisatorgemisch auf Kondensatorflächen aufgesprüht.

Als Katalysatoren können die eingangs erwähnten bekannten Umesterungskatalysatoren verwendet werden, bevorzugt Tetraalkyltitanate, (Erd)Alkalimetallalkoholate oder Metallchelate, besonders bevorzugt Tetraalkyltitanate und ganz besonders bevorzugt die Tetraalkyltitanate der an der Reaktion beteiligten Alkohole, also $Ti(OR^1)_4$ oder $Ti(OR^2)_4$.

Wird ein Titanalkoholat $Ti(OR^2)_4$ eingesetzt, so kann dieses vor Einsatz in der Umesterung beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Ein Titanalkoholat $Ti(OR^4)_4$ eines niederen Alkohols, vorzugsweise das Isopropylat, Isobutylat bzw. n-Butylat, wird mit dem höheren Alkohol R^2OH (siehe Gleichung 3) bei erhöhter Temperatur (50 - 130 °C) zur Reaktion gebracht. Dabei wird der höhere Alkohol in molarem Überschuß (1 : 5 bis 1 : 20) eingesetzt. Der niedere Alkohol R^4OH wird während der Reaktion destillativ entfernt.

Gleichung 3



R^2 s. Gleichung (1)

R^4 steht für $C_1 - C_8$ - Alkyl, vorzugsweise für Isopropyl, Isobutyl- oder n-Butyl

R^2OH und R^4OH sollen dabei über ihre Siedepunkte K_p vorzugsweise folgende Bedingung erfüllen:

$$K_p. (R^2OH) \geq K_p. (R^4OH) + 20 \text{ } ^\circ C$$

Unter diesen Bedingungen ist es technisch einfach, die Verluste an R^2OH gering zu halten und R^4OH möglichst vollständig abzutrennen.

Das bei der Reaktion entstehende Alkanol R^4OH wird, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, destillativ oder rektifikativ abgetrennt. Dies kann gegebenenfalls durch Strippen mit einem geeigneten reaktionsträgen Gas unterstützt werden. Der anfallende Rückstand stellt die Katalysatorlösung für die Umesterung dar (Ti - Gehalt: 1 - 10 Gew%) und enthält in der Regel weniger als 400 ppm R^4OH . Es wird somit praktisch kein Fremdalkanol (R^4OH) in das Umesterungsgemisch eingeschleust, in der Regel liegt der Gehalt im Gemisch bei weniger als 100 ppm.

Selbstverständlich können in der Katalysatorlösung jedoch auch gemischte Titanalkoholate enthalten sein, in Abhängigkeit der Umsetzung nach Gleichung 3.

Umesterung

Der eingesetzte niedere (Meth)acrylsäureester I hat in der Regel folgende Zusammensetzung:

5

99,0	-	99,95 Gew%	(Meth)acrylsäureester
0,001	-	0,1 Gew%	Essigsäureester
0,02	-	0,1 Gew%	Propionsäureester
0,001	-	0,05 Gew%	Wasser

10 Weiterhin können das niedere Alkanol R^1OH , dessen Dialkylether, (Meth)acrylsäure sowie andere, z.B. isomere (Meth)acrylsäureester enthalten sein.

15 Der höhere Alkohol R^2OH hat üblicherweise eine Reinheit von min. 99,0 Gew% und einen Wassergehalt von 0,01 - 0,2 Gew%.

20 Der Gehalt an Ethylenglykol im höheren Alkohol R^2OH sollte nicht mehr als 100 ppm betragen, bevorzugt nicht mehr als 50 ppm, besonders bevorzugt nicht mehr als 20 ppm und insbesondere nicht mehr als 10 ppm. Der Gehalt an Vinyloxyethanol im höheren Alkohol R^2OH sollte nicht mehr als 100 ppm betragen, bevorzugt nicht mehr als 50 ppm, besonders bevorzugt nicht mehr als 20 ppm und insbesondere nicht mehr als 10 ppm.

25 Es können auch Gemische von höheren Alkanolen zur Umesterung verwendet werden.

30 Der niedere (Meth)acrylsäureester I wird mit dem höheren Alkanol R^2OH in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 4 : 1 in Gegenwart mindestens eines der oben beschriebenen Katalysatoren umgesetzt.

35 Die Umesterung erfolgt in einem Reaktor oder mehreren, bevorzugt in ein bis zwei in Serie geschalteten Reaktoren mit mindestens einer aufgesetzten Rektifikationskolonne und gegebenenfalls Kondensatoren üblicher Bauart. Dabei kann in einer Kaskade jeder Reaktor eine Destillations- oder Rektifikationskolonne aufweisen oder die Dampfphasen mehrerer Reaktoren werden in mindestens eine gemeinsame Destillations- oder Rektifikationskolonne geleitet.

40 Innerhalb einer Kaskade kann die Temperatur in den einzelnen Behältern gleich oder verschieden sein, bevorzugt wird sie im Verlauf der Kaskade erhöht. Ebenso kann der Druck im Verlauf der Kaskade gleich oder verschieden sein, bevorzugt sinkt er.

45

Im allgemeinen beträgt die Reaktionstemperatur 60 - 160°C, bevorzugt 80 - 140, besonders bevorzugt 100 - 130 °C, die Gesamtverweilzeit 1 - 10, bevorzugt 1 - 8, besonders bevorzugt 2 - 6 und insbesondere 2 - 4 Stunden.

5

Die Reaktionszone kann bevorzugt mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas oder Gasgemisch, z.B. Stickstoff, Luft, Stickstoff - Sauerstoff - Gemische, Argon, Helium, Kohlenstoffdi- oder -monooxid) kontinuierlich gespült werden. Besonders bevor-

zugt wird das Spülgas entlang der vorhandenen Wärmetauscherflächen geleitet, insbesondere in einem vorhandenen Umpump- oder Naturumlaufkreislauf, wie in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 101 27 938.8 beschrieben ist.

15 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Umesterung kann darin bestehen, daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich in einen Nachreaktor geführt wird der gasseitig mit dem Umesterungsreaktor oder der aufgesetzten Kolonne verbunden ist, wie in der gleichen Schrift beschrieben ist.

20

Die Temperatur im Nachreaktor liegt 1 - 10 °C höher als im Reaktor.

Die Rektifikationskolonnen sind von bekannter Bauart und weisen
25 trennwirksame Einbauten (z. B. Glocken-, Thormann-, Ventil-, Sieb- oder Dual-Flow-Böden) auf oder enthalten Schüttungen oder gerichtete Packungen. Die dem/den Reaktor(en) aufgesetzte(n) Kolonne(n) hat/haben in der Regel 10 - 30 theoretische Böden. Das Rücklaufverhältnis liegt in der Regel bei 5 - 15 : 1, vorzugs-
30 weise bei 7 - 12 : 1. Die Kondensatoren sind ebenfalls von bekannter Bauart, z. B. Röhren- oder Plattenwärmetauscher.

Die gleichmäßige Durchmischung der Reaktionslösung erfolgt auf bekannte Weise, z.B. durch Rühren, Umpumpen oder Naturumlauf. Die
35 Wärmezufuhr kann beispielsweise über eine Doppelwandheizung und/oder außen- oder innenliegende Wärmetauscher, z. B. Rohrbündel- oder Plattenwärmetauscher, erfolgen.

Das bei der Umesterung freigesetzte niedere Alkanol wird dampf-
40 förmig über eine aufgesetzte Destillationskolonne aus der Reaktionszone entfernt und gegebenenfalls mit Hilfe eines herkömmlichen Kondensators, z.B. eines Rohrbündel- oder Plattenkondensators, kondensiert. Als Kühlmedium kann beispielsweise Wasser, Luft oder Sole verwendet werden.

45

Das Verfahren wird dabei bevorzugt so ausgeführt, daß das bei der Umesterung freigesetzte niedere Alkanol R^1OH im wesentlichen zusammen mit niederem (Meth)acrylsäureester I sowie gegebenenfalls höherem Alkohol R^2OH abgetrennt wird.

5

Die Destillationsbedingungen werden dazu so eingestellt, daß der Alkanolgehalt im Kondensat im Falle von Methanol 20 - 40 Gew.%, im Falle von Ethanol 30 - 65 Gew.%, vorzugsweise 40 - 60 Gew.% und im Fall von n-Butanol 70 bis 95 Gew.%, bevorzugt 80 bis 90 Gew.% beträgt. In der Regel sind mehr als 1, bevorzugt nicht mehr als 0,5 und besonders bevorzugt nicht mehr als 0,3 Gew.% des höheren Alkohols R^2OH enthalten.

In einer besonders bevorzugt Ausführungsform werden die Destillationsbedingungen, z.B. Trennstufen und Rücklaufverhältnis, dabei so gewählt, daß am Kopf der Kolonne ein nichtazeotropes Gemisch abgenommen wird, bei dem gegenüber der azeotropen Zusammensetzung aus niederem Alkanol und niederem (Meth)acrylsäureester der Gehalt an niederem (Meth)acrylsäureester erhöht ist.

20

Das Kondensat kann mit einer Lösung von mindestens eines Stabilisators (s.o.) in der oben angegebenen Menge stabilisiert werden, bevorzugt durch Aufsprühen auf die Kondensatorflächen.

25 Ein Teil des Destillats, beispielsweise 50 - 95 Gew%, kann wieder in die Destillationskolonne als Rücklauf zurückgeführt werden, der restliche Teil, beispielsweise 5 bis 50 Gew%, wird erfindungsgemäß der Herstellung des niederen Alkyl(meth)acrylats zugeführt. Bevorzugt werden zwischen 60 und 95 Gew% als Rücklauf
30 auf die Destillationskolonne gegeben und zwischen 5 und 40 Gew% der Herstellung des niederen Alkyl(meth)acrylats zugeführt, besonders bevorzugt werden 80 - 95 Gew% als Rücklauf und 5 - 20 Gew% in die Herstellung geführt.

35 Selbstverständlich kann das dampfförmige Destillat auch ohne oder nach lediglich partieller Kondensation in die Herstellung des niederen (Meth)acrylsäurealkylesters eingeleitet werden.

Dabei kann das bei der Umesterung abgetrennte Destillat einem
40 Verfahren zur Herstellung des niederen (Meth)acrylsäurealkylesters kontinuierlich zugeführt werden, besonders bevorzugt wird es dem Aufarbeitungsprozeß zugeführt, es kann aber auch getrennt aufgefangen und diskontinuierlich oder halbkontinuierlich zugeführt werden.

45

19

Beispielsweise kann das bei der Umesterung abgetrennte Destillat direkt in die Veresterungsreaktion zur Herstellung des niederen (Meth)acrylsäurealkylesters eingespeist werden. Da diese im allgemeinen sauer katalysiert ist, wird der geringe Anteil des höheren, basischen Alkohols protoniert und nimmt dann nicht mehr an der Veresterungsreaktion teil. Diese Zuführung ist bevorzugt, wenn lediglich ein sehr geringer Anteil an höherem Alkanol im Destillat enthalten ist, beispielsweise unter 1 Gew%, bevorzugt unter 0,5 Gew% und besonders bevorzugt unter 0,3 Gew%.

10

Als Aufarbeitungsprozeß werden dabei die Maßnahmen verstanden, die zur Reinigung des niederen (Meth)acrylsäureesters nach Verlassen der Reaktionszone samt gegebenenfalls aufgesetzter Destillationskolonne erforderlich sind. Dies umfaßt beispielsweise destillative, rektifikative sowie extraktive Schritte.

15

Das aus der Umesterung stammende Destillat kann beispielsweise

- einem Rektifikationsprozeß, in dem das niedere Alkanol R^1OH vom niederen (Meth)acrylsäureester abgetrennt wird, beispielsweise der Leichtsiederabtrennung des von den Säuren befreiten Veresterungsgemisches in der Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters, oder
- 25 - einem Waschprozeß, beispielsweise zum Entfernen von niederem Alkanol, (Meth)acrylsäure und/oder saurem Veresterungskatalysator aus einer organischen Phase mittels einer wäßrigen Phase, z.B. Wasser oder Alkalilauge, zugeführt werden, oder
- 30 - zur Rückextraktion von (Meth)acrylsäure aus in dem Aufarbeitungsprozeß anfallenden wäßrigen Phasen eingesetzt werden, beispielsweise aus einer wäßrigen Phase, z.B. einer Veresterungsablauge, die bei der Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus dem Veresterungsgemisch anfällt oder einer wäßrigen Phase, die nach Phasentrennung des Destillats bei einer Destillation
- 35 innerhalb des Aufarbeitungsprozesses anfällt.

Der Aufarbeitungsprozeß der Veresterung kann selbstverständlich auch in Gegenwart eines Hilfsstoffes zur azeotropen Destillation durchgeführt werden, beispielsweise Benzol, Toluol oder Cyclohexan.

Die für die Rückextraktion eingesetzten wäßrigen Phasen können vorteilhafterweise vor der Rückextraktion, z.B. mit Schwefelsäure, angesäuert werden.

45

Die nach dem Waschen oder der Rückextraktion verbleibenden wäßrigen Phasen können weiter aufgearbeitet, z.B. wiederholt dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen oder zur Abtrennung von enthaltenem niederen Alkohol oder anderen Wertprodukten destilliert oder gestrippt werden, oder in üblicher Weise entsorgt werden.

Bevorzugt wird das aus der Umesterung stammende Destillat zur Rückextraktion von (Meth)acrylsäure aus im Aufarbeitungsprozeß der Veresterung anfallenden, gegebenenfalls vereinten, wäßrigen Phasen eingesetzt, besonders bevorzugt bei der Rückextraktion von (Meth)acrylsäure aus Waschwasser, das beim Behandeln des Reaktoraustrages der Veresterung mit einer wäßrigen Phase anfällt.

Dazu wird ein Gewichtsteil der zu extrahierenden wäßrigen Phase mit z.B. 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,15 bis 2 und insbesondere 0,2 bis 1,5 Gewichtsteilen des aus der Umesterung stammenden Destillats behandelt.

Das Destillat kann als solches zur Rückextraktion verwendet werden, es kann jedoch auch niederes Alkanol R^1OH und/oder niederer (Meth)acrylsäurealkylester I zugesetzt werden, so daß das Mischverhältnis im Extraktionsmittel im wesentlichen 1 bis 20 Gewichtsteile niederes Alkanol zu 1 bis 5 Gewichtsteilen niederem (Meth)acrylsäurealkylester beträgt. Ein solcher Zusatz zu dem aus der Umesterung stammenden Destillat ist in der Regel dann vorteilhaft, wenn der Gehalt an niederem (Meth)acrylsäurealkylester unter 30 Gew% liegt.

Die Extraktion wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen dem höchstliegenden Festpunkt und dem niedrigsten Siedepunkt der im System befindlichen Komponenten durchgeführt, beispielsweise zwischen 0°C und 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C und besonders bevorzugt zwischen 10°C und 50°C.

Verfahrenstechnisch können für eine Extraktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren alle bekannten Extraktionsverfahren und -apparate eingesetzt werden, z.B. solche, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus, beschrieben sind. Beispielsweise können dies ein- oder mehrstufige, bevorzugt mehrstufige Extraktionen, sowie solche in Gleich- oder Gegenstromfahrweise, bevorzugt Gegenstromfahrweise sein.

Vorzugsweise werden Siebboden- oder gepackte beziehungsweise Füllkörperkolonnen oder Mixer-Settler-Apparate, sowie Kolonnen mit rotierenden Einbauten eingesetzt.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein beliebiges, bei der Herstellung des niederen Alkyl(meth)acrylats anfallendes (meth)acrylsäurehaltiges organisches Veresterungsgemisch mit zumindest einem Teil der organischen Phase des bei der Umesterung anfallenden Destillats, das nicht als Rücklauf für die
- 10 Destillationskolonne verwendet wurde, versetzt. Dies kann beispielsweise vor oder während einer Waschung des (meth)acrylsäurehaltigen Stroms mit Wasser und/oder wäßriger Alkalilösung erfolgen.
- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Abwässer dieser Säureabtrennung, die gegebenenfalls auch mehrfach durchgeführt werden kann, vereinigt und angesäuert ($\text{pH} < 3$), z.B. mit 20 - 60%-iger Schwefelsäure, werden. Anschließend kann erfindungsgemäß unter Anwendung der Lehre der DE 23 23 328 mit einem
- 20 Gemisch aus niederem Alkohol und niederem Alkyl(meth)acrylat, z.B. Butanol und Butylacrylat, die (Meth)acrylsäure extrahiert werden, wobei diese Rückextraktion erfindungsgemäß zumindest zum Teil mit dem aus der Umesterung stammenden Destillat erfolgt.
- 25 Die (meth)acrylsäurehaltige organische Phase (Extrakt) wird direkt einem, bevorzugt dem ersten Reaktor der Reaktionszone des Veresterungsprozesses, vorzugsweise über eine gegebenenfalls aufgesetzte Destillationskolonne, zugeführt, wobei der Zulauf bevorzugt in der unteren Hälfte der Kolonne erfolgt.
- 30 Die anfallenden Abwässer des Herstellprozesses der Veresterung können vereinigt und das darin gelöste niedere Alkohol durch Strippen mit Wasserdampf oder Destillation zurückgewonnen und/oder entsorgt werden.
- 35 Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umesterung hat auf das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen keine Auswirkung.
- 40 Sie kann beispielsweise durchgeführt werden wie in den deutschen Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen DE 101 27 939.6 und DE 101 27 938.8 beschrieben ist.

Die Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters ist

- 45 erfindungsgemäß nicht beschränkt und kann beispielsweise gemäß einem der eingangs erwähnten Verfahren erfolgen, z.B. gemäß der DE-A1 198 51 983. Das dort beschriebene Verfahren besteht im we-

sentlichen darin, daß der Reaktorausstrag einer Veresterungsreaktion, im wesentlichen aus Zielester, (Meth)acrylsäure, Leichtsieder, Katalysator und Oxyester bestehend, mit Wasser und/oder wäßriger Alkalilösung gewaschen wird, wobei der Katalysator und
5 die nicht umgesetzte (Meth)acrylsäure weitgehend vollständig abgetrennt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, besonders Dialkylaminoethyl(meth)acrylate und speziell
10 Dimethylaminoethyl(meth)acrylate sind wertvolle Monomere für die Herstellung von Copolymerisaten. Als Monomere werden sie in der vorliegenden Form oder nach Quaternisierung in die Polymerisation eingesetzt.

15 Übliche Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Benzylhalogenide wie z.B. Benzylchlorid, Alkylhalogenide wie z.B. Methylchlorid, Ethylchlorid, Methylbromid, Ethylendichlorid oder Allylchlorid, Alkylenoxide wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid, *iso*-Butylenoxid oder Vinyloxiran, bevorzugt Ethylen-
20 oxid oder Propylenoxid und besonders bevorzugt Ethylenoxid, Alkylphosphite oder -phosphonate wie z.B. Trimethylphosphit oder Triethylphosphit, Dialkylsulfate wie z.B. Dimethylsulfat oder Diethylsulfat, Dialkylcarbonate wie z.B. Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder Di-*n*-butylcarbonat, Chlorhydrin oder
25 Epichlorhydrin.

Besonders solche Copolymere, die quaternisierte Monomere einpolymerisiert enthalten, finden Verwendung in der Wasseraufbereitung, beispielsweise als Ionentauscherharze oder als Bestandteil von
30 Membranen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne es darauf einzuschränken.

35 In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Beispiel 1

40

Umesterungsbeispiel:

In einem 10 l Rührreaktor mit aufgesetzter Füllkörperkolonne (Höhe 150 cm, Durchmesser 2,8 cm, Füllkörper 0,5 cm Raschig-
45 Ringe) und Kondensator wurde ein Gemisch aus 3600 g *n*-Butylacrylat, 1500 g Dimethylaminoethanol, 100 g Titantetra-*n*-butylat, 3 g Hydrochinonmonomethylether und 1 g Phenothiazin zum Sieden er-

23

hitzt. Das freigesetzte n-Butanol wurde gasförmig über die Kolonne abgetrennt und kondensiert (Kopftemperatur 92°C, 370 mbar). Es wurden 1535 g Destillat innerhalb von 4 Stunden ausgeschleust. Auf den Kopf der Kolonne wurden stündlich 100 g einer Lösung von 5 1000 ppm Phenothiazin in n-Butylacrylat aufgebracht. Das Destillat hatte im wesentlichen folgende Zusammensetzung:

10 79,5 Gew% n-Butanol
 20,1 Gew% n-Butylacrylat
 0,2 Gew% Dimethylaminoethanol

Das Reaktionsgemisch (4060 g) enthielt entsprechend der gaschromatographischen Analyse im wesentlichen

15 56,3 Gew% Dimethylaminoethylacrylat
 40,1 Gew% n-Butylacrylat
 0,6 Gew% Dimethylaminoethanol
 1,8 Gew% n-Butanol
 0,8 Gew% Oxyester

20 Der Umsatz bezüglich Dimethylaminoethanol betrug 98 %, die Ausbeute 95 %.

Beispiel 2

25 Extraktionsbeispiel:

Die bei der Herstellung von n-Butylacrylat nach DE-A 198 51 983, Beispiel 2, im Zuge der Säureabtrennung aus dem Reaktionsaustrag anfallenden Ablaugen wurden vereinigt und mit Schwefelsäure angesäuert (pH 1) und bei 25°C mit dem aus dem Umesterungsreaktor abgetrennten Destillat aus Beispiel 1 bzw. mit einem mit n-Butylacrylat angereicherten Destillat beziehungsweise mit Gemischen aus n-Butanol und n-Butylacrylat (je 25 g/100 g Ablauge) die Acrylsäure (Gehalt 3,24 Gew%) einstufig im Scheidetrichter extrahiert.

35 Ermittelt wurde der Anteil der extrahierten Acrylsäure in der Ablauge.

40 Extraktionsgrad = (Gehalt an Acrylsäure vor Extraktion - Gehalt an Acrylsäure nach Extraktion) / Gehalt an Acrylsäure vor Extraktion

Das bei der Umesterung von Butylacrylat mit Dimethylaminoethanol anfallende Destillat aus Beispiel 1 hatte im wesentlichen folgende Zusammensetzung:

45

24

79,5 Gew% n-Butanol
 20,1 Gew% n-Butylacrylat
 0,2 Gew% Dimethylaminoethanol

- 5 Zum Vergleich wurden synthetische Gemische aus n-Butanol und n-Butylacrylat mit folgenden Gewichtsverhältnissen eingesetzt:

	Extraktionsmittel:	Extraktionsgrad:
10	Destillat (s. o.)	35 %
	Destillat + n-Butylacrylat 1 : 0,6	45 %
	n-Butanol : n-Butylacrylat 1 : 3	44 %
	n-Butanol : n-Butylacrylat 1 : 1	45 %
	n-Butanol : n-Butylacrylat 3 : 1	38 %
15	n-Butanol : n-Butylacrylat 4 : 1	36 %

Nach der Extraktion konnte im Extraktionsmittel kein Dimethylaminoethanol nachgewiesen werden.

Beispiel 3

20

Veresterungsbeispiel:

- Eine Rührkesselkaskade bestehend aus 3 Rührreaktoren mit je 11 Reaktionsvolumen, die mit Kolonne, Kondensator und Phasentrenn-
 25 gefäß ausgerüstet sind, wurde im kontinuierlichen Betrieb pro Stunde mit 533 g Rohacrylsäure, 15 g Schwefelsäure, 510 g n-Butanol und 200 g des bei der Rückextraktion der Acrylsäure anfallenden Gemisches (siehe unten) beschickt. Über die Kolonne des ersten Reaktors wurden außerdem 107 g einer Leichtsiederfraktion
 30 (siehe unten) pro Stunde rückgeführt. Die Rohacrylsäure enthielt im wesentlichen 99,3 Gew% Acrylsäure, 0,2 Gew% Essigsäure, 0,03 Gew% Propionsäure, 0,11 Gew% Maleinsäureanhydrid, 0,2 Gew% Diacrylsäure und 0,1 Gew% Phenothiazin. Die Reaktionstemperatur in den Reaktoren betrug 107°C, 118°C und 125°C, der Druck 700 mbar.
 35 Am Kopf der Kolonne fiel ein Gemisch aus Wasser, n-Butanol, n-Butylacrylat, n-Butylacetat und Dibutylether an, das in eine wäßrige Phase und eine organische Phase zerfiel. Die wäßrige Phase wurde ausgeschleust, die organische Phase wurde bis auf den ausgeschleusten Anteil (siehe unten) als Rücklauf wieder der Ko-
 40 lonne zugeführt. Von der organischen Phase, hauptsächlich aus 24 Gew% n-Butylacrylat, 54 Gew% n-Butanol, 8 Gew% n-Butylacetat und 2 Gew% Dibutylether bestehend, wurden pro Stunde 25 g ausgeschleust. Die Stabilisierung der Kolonne erfolgte durch Zugabe von 30 g einer 1%-igen Phenothiazinlösung in n-Butylacrylat auf
 45 den obersten Boden. Das Kondensat wurde durch Aufbringung von 50 ml einer 1%-igen wäßrigen Lösung von 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl auf den Kondensator stabilisiert. Der

25

Reaktorausstrag (1280 g/h) enthielt noch 0,6 Gew% Acrylsäure, der Acrylsäureumsatz betrug 98,0 %.

Der auf ca. 25°C abgekühlte Reaktorausstrag wurde zur Säureabtrennung in einstufigen Mixer-Settler-Apparaturen mit einer 6 Gew%-igen Natronlauge (200 ml/h) und mit Wasser (100 ml/h) gewaschen.

Die weitgehend säurefreie organische Phase wurde in einer Destillationseinheit, bestehend aus einem Umlaufverdampfer, einer Kolonne mit 40 Glockenböden, einem Kondensator und einem Phasentrenngefäß, in eine Leichtsiederfraktion und ein Sumpfprodukt, das hauptsächlich n-Butylacrylat und Hochsieder enthielt, aufgetrennt. 107 g der Leichtsiederfraktion, hauptsächlich aus Butylacrylat (63,6 Gew%), Butylacetat (1,3 Gew%), Butanol (26 Gew%) und Dibutylether (0,5 Gew%) bestehend, wurde in die Veresterungskaskade rückgeführt. Das Rücklaufverhältnis betrug 10. Die Sumpftemperatur betrug 107 °C, die Kopftemperatur 80 °C bei 175 mbar. Die Stabilisierung der Destillationseinheit erfolgte durch Aufbringen von 50 g einer 1 Gew%-igen Lösung von Phenothiazin in n-Butylacrylat auf den Kondensator.

Aus dem Sumpfprodukt wurde in einer weiteren Destillationseinheit, bestehend aus einem Umlaufverdampfer, einer Dual-Flow Kolonne (30 Böden) und einem Kondensator, n-Butylacrylat in einer Reinheit von 99,9 % abgetrennt (Ausbeute 95 %). Der Zulauf erfolgte auf dem 10. Boden, die Sumpftemperatur betrug 110°C, die Kopftemperatur 80°C bei 105 mbar. Die Stabilisierung der Kolonne erfolgte mit Hydrochinonmonomethylether 0,1 Gew%-ig in n-Butylacrylat über den Rücklauf (15 ppm Hydrochinonmonomethylether, Rücklaufverhältnis 0,4) und durch Zugabe einer 1 Gew%-igen Hydrochinonmonomethylether-Lösung in n-Butylacrylat auf den 15. Boden.

Die bei der Säureabtrennung anfallenden wäßrigen Phasen wurden vereinigt, mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert (pH 1) und mit einem Gemische aus 120 g/h Destillat aus der Umesterung analog Beispiel 1 und 80 g n-Butylacrylat in einer dreistufigen Mixer-Settler-Apparatur extrahiert. Die acrylsäurehaltige organische Phase in der kein Dimethylaminoethanol nachgewiesen werden konnte (3 Gew% Acrylsäure) wurde in den ersten Veresterungsreaktor zurückgeführt.

Die Veresterung konnte mindestens 500 Stunden problemlos betrieben werden, ohne daß Dimethylaminoethylacrylat im Produkt nachweisbar war.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern
5 IV durch Umesterung eines niederen (Meth)acrylsäureesters I
mit einem höheren Alkohol R^2OH in Gegenwart eines Stabili-
sators oder Stabilisatorgemisches und eines Katalysators oder
Katalysatorgemischs dadurch gekennzeichnet, daß man das frei-
gesetzte niedere Alkanol R^1OH abtrennt und zumindest teil-
10 weise der Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters I
zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
das freigesetzte niedere Alkanol R^1OH abtrennt und zumindest
15 teilweise dem Aufarbeitungsprozeß der Herstellung des niede-
ren (Meth)acrylsäureesters zuführt.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Abtrennung des niederen Alkanols R^1OH
20 destillativ erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das bei der Umesterung freigesetzte niedere
Alkanol R^1OH im wesentlichen zusammen mit niederem
25 (Meth)acrylsäureester I sowie gegebenenfalls höherem Alkohol
 R^2OH abgetrennt wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man das bei der Umesterung freigesetzte und
30 abgetrennte, niederes Alkanol R^1OH enthaltende Gemisch im
Aufarbeitungsprozeß der Herstellung des niederen (Meth)acryl-
säureesters I mit einem (Meth)acrylsäure enthaltenden Strom
in Kontakt bringt.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
das bei der Umesterung freigesetzte und abgetrennte, niederes
Alkanol R^1OH enthaltende Gemisch im Aufarbeitungsprozeß der
Herstellung des niederen (Meth)acrylsäureesters I zur Extrak-
tion von (Meth)acrylsäure verwendet.
40
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man das bei der Umesterung freigesetzte und ab-
getrennte, niederes Alkanol R^1OH enthaltende Gemisch im Auf-
arbeitungsprozeß der Herstellung des niederen (Meth)acryl-
45 säureesters I zur Extraktion von (Meth)acrylsäure aus ange-
säuertem Waschwasser verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion im Gegenstrom durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem niederen Alkanol R^1OH um n-Butanol und bei dem niederen (Meth)acrylsäureester I um (Meth)acrylsäure-n-butylester handelt.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem höheren Alkanol R^2OH um 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol und bei dem höheren (Meth)acrylsäureester IV um 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl(meth)acrylat handelt.
12. Verwendung von Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten, erhältlich gemäß einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, in einer Quaternisierung.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 02/05821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/60 C07C69/54 C07C213/06 C07C67/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 906 902 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 7 April 1999 (1999-04-07) cited in the application	1-5, 10, 11
A	paragraphs '0008!-'0017!, '0024!, '0035! - paragraph '0044!; examples I-1 paragraphs '0131!, '0132!; claims 1,2	6-9, 12
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 88-300074 XP002088821 & BR 8 701 337 A (CIQUINE CIA PETROQU), 27 September 1988 (1988-09-27) - abstract	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2002

Date of mailing of the international search report

30/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05821

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0906902	A	07-04-1999	JP 3071406 B2	31-07-2000
			JP 11106369 A	20-04-1999
			JP 11189575 A	13-07-1999
			JP 11189576 A	13-07-1999
			EP 0906902 A2	07-04-1999
			US 6417392 B1	09-07-2002
<hr/>				
BR 8701337	A	27-09-1988	NONE	
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05821

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/60 C07C69/54 C07C213/06 C07C67/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 906 902 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 7. April 1999 (1999-04-07) in der Anmeldung erwähnt	1-5, 10, 11
A	Absätze '0008!-'0017!,'0024!,'0035! - Absatz '0044!; Beispiele I-1 Absätze '0131!,'0132!; Ansprüche 1,2	6-9, 12
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 88-300074 XP002088821 & BR 8 701 337 A (CIQUINE CIA PETROQU), 27. September 1988 (1988-09-27) Zusammenfassung	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. September 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Seelmann, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05821

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0906902	A	07-04-1999	JP 3071406 B2 31-07-2000
		JP 11106369 A	20-04-1999
		JP 11189575 A	13-07-1999
		JP 11189576 A	13-07-1999
		EP 0906902 A2	07-04-1999
		US 6417392 B1	09-07-2002
BR 8701337	A	27-09-1988	KEINE